PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-162049

(43)Date of publication of application: 05.06.1992

(51)Int.Cl.

G03G 9/083 G03G 13/00

G03G 15/09

(21)Application number : 02-287160

(71)Applicant: CANON INC

(22) Date of filing:

26.10.1990

(72)Inventor: YUSA HIROSHI

KUKIMOTO TSUTOMU

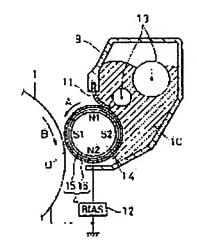
TOMIYAMA KOICHI KATO MASAKICHI TSUCHIYA KIYOKO

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent or reduce contamination by coating a specified amount of resin film containing conductive fine particles on the base body surface of a toner supporting body with specified recesses and protrusions, and bringing Ra of its surface layer to a specified limit, to make it difficult for its surface to be stuck with toner constituent.

CONSTITUTION: In a toner supporting body, a resin film containing conductive fine particles is coated by an amount of 4 to 12g/m2 on the base body surface of the supporting body with recesses and protrusions and with an average surface roughness of Ra=1.0 to 3.0µm m are provided, the Ra of coated layer surface is within the range of 0.8 to 3.0µm, and a layer thickness restricting



member is made in contact with the supporting body. Container stirring means 13 is provided in a container 9 and toner 10 in the container 9 is positively fed to near a developing sleeve 4 to form toner layer evenly. Also the magnetic toner contains at least bonding resin and magnetic body, and has an average volumetric particle diameter of 4.5 to 8µm, a BET ratio

Searching PAJ Page 2 of 2

surface area of 1.8 to 3.5m2/g, an amount of charging of -20 to -35µc/g, a looseness apparent density of 0. 40 to 0.52g/m2, and a true specific gravity of 1.45 to 1.8.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

IMAGE FORMING METHOD

Publication number: JP4162049

Publication date:

1992-06-05

Inventor:

YUSA HIROSHI; KUKIMOTO TSUTOMU; TOMIYAMA

KOICHI; KATO MASAKICHI; TSUCHIYA KIYOKO

Applicant:

CANON KK

Classification:

international:

G03G9/08; G03G9/083; G03G13/09; G03G13/26; G03G15/08; G03G15/09; G03G9/083; G03G13/06; G03G13/26; G03G15/08; G03G15/09; (IPC1-7): G03G9/083; G03G13/00; G03G15/09

European:

G03G9/08D; G03G9/08P; G03G9/08P2; G03G13/09;

G03G15/09E1

Application number: JP19900287160 19901026 Priority number(s): JP19900287160 19901026

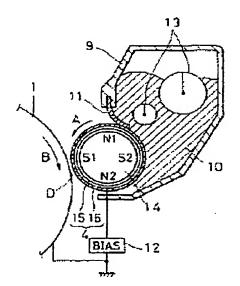
Also published as:

閉 US5215845 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP4162049

PURPOSE:To prevent or reduce contamination by coating a specified amount of resin film containing conductive fine particles on the base body surface of a toner supporting body with specified recesses and protrusions, and bringing Ra of its surface layer to a specified limit, to make it difficult for its surface to be stuck with toner constituent. CONSTITUTION:In a toner supporting body, a resin film containing conductive fine particles is coated by an amount of 4 to 12g/m<2> on the base body surface of the supporting body with recesses and protrusions and with an average surface roughness of Ra=1.0 to 3.0mum m are provided, the Ra of coated layer surface is within the range of 0.8 to 3.0mum, and a layer thickness restricting member is made in contact with the supporting body. Container stirring means 13 is provided in a container 9 and toner 10 in the container 9 is positively fed to near a developing sleeve 4 to form toner layer evenly. Also the magnetic toner contains at least bonding resin and magnetic body, and has an average volumetric particle diameter of 4.5 to 8mum, a BET ratio surface area of 1.8 to 3.5m<2>/g, an amount of charging of -20 to -35muc/g, a looseness apparent density of 0. 40 to 0.52g/m<2>, and a true specific gravity of 1.45 to 1.8.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

引用文献3

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-162049

@Int. CI. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)6月5日

G 03 G 9/083 13/00 15/09

者

6830-2H Z 8305-2H

> 7144-2H G 03 G 9/08

101

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

❷発明の名称 画像形成方法

> ②特 願 平2-287160

> > 寬

願 平2(1990)10月26日 ②出

@発 明 木 者 久 元 カ @発 明 者 富 Ш 晃 ②発 明 者 加 藤 政 吉 ②発 明 者 土 屋 清

遊

佐

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社内 キヤノン株式会社内

子 创出 顖 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社内 キヤノン株式会社内

弁理士 豊田 善 雄 外1名

明 細

1. 発明の名称

@発

倒代

明

理 人

画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 静電荷像を保持する静電像保持体と、磁性ト ナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部に おいて一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーを 層厚規制部材によりトナー担持体上に前記間隙よ りも稼い厚さに規制して現像部に搬送し、現像部 においてトナーに交番電界をかけながら現像する 画像形成方法において、

該トナー担持体は、平均表面粗度 R a = 1 . 0 ~3.0μmの凹凸を有するトナー担持体の基体 表面上に、導電性微粒子を含有する樹脂被膜が 1 m² 当たり 4 ~ 1 2 g コーティングされ、コー ティング表層の R a が 0 . 8 ~ 3 . '0 μ m の範囲 にあり、層厚規制部材は、前記トナー担持体に当 接する規制部材であり、

該磁性トナーは少なくとも結着樹脂及び磁性

体を含有する絶縁性磁性トナーであり、体積平均 粒径 4 . 5 ~ 8 μ m 、 B E T 比表面積 1 . 8 ~ 3.5 m²/g、帯電量-20~-35μc/ g、ゆるみ見かけ密度0.40~0.52g/ c m ^{*} 、 及び真比重 1 . 4 5 ~ 1 . 8 、 を満足す る磁性トナーであることを特徴とする画像形成方 法.

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真法、静電印刷法及び静電記 録法などにおいて形成される静電荷潜像を磁性ト ナーを用いて現像する工程を有する画像形成方法 及びそのための画像形成装置に関し、特に電子写 真 画 像 形 成 方 法 に お い て 、 潜 像 画 像 が 単 位 画 素 に より表現され、単位画案がオン-オフの2値もし くは有限の階調により表現される、デジタル潜像 を反転現像方式で顕像化するための画像形成方法 に関する。

[従来の技術]

従来、例えば、静電潜像担持体としての感光ド

しかしながら、上記のような現像装置においては、いずれもスリーブ上に比較的薄い均一なトナー層を形成しなければならないが、環境状態、トナー物性、スリーブ表面の状態等に依存し、均一なトナー層を得ることができず、特に低湿環境においてムラを生じる場合が多い。

また、復写を重ねるにつれ現像剤が繰り返しス リーブと摩擦された結果、トナーの流動性をよく するための添加剤がスリーブ上に堆積したり、

以上の現象を防止し帯電量の均一なトナー層を安定的に得るためには、弾性ゴムブレードのごとき当接規制部材をスリーブ上に接触させて用いる等、 徴粉層の 蓄積を防ぐ工夫が必要であり、 また、最近ブリントスピードアップの要求も高まっており、スリーブ被膜表面には以前よりも多大な

あるいは現像剤中の結着樹脂がスリーブ上に成膜したりするためにスリーブの表面状態が変化し、現像剤の現像性が不安定化し、あるいは静電潜像面への現像剤の搬送が不安定化するという問題があった。

ダメージが加わり被膜の劣化や、ハガレ、キズ等 が発生し問題となっている。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、上述のごとき現像方法において、磁性トナーをトナー担持体上に均一にトナーコートさせること及び磁性トナー及び/または磁性トナー中の成分によるトナー担持体表面への汚染を防止または低減させることを、長期にわたり同時に解決した画像形成方法を提供するものである。

更に本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性に優れ、カブリがなく鮮明な高画質の画像が長期にわたって得られる画像形成方法及び画像形成装置を提供するものである。

更に本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のない画像形成方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段及び作用]

本発明の画像形成方法は、上述の目的達成のために発明されたものであり、静電荷像を保持する

静電像保持体と、磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーを層厚規制部材によりトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像部においてトナーに交番電界をかけながら現像する画像形成方法において、

該トナー担持体は、平均表面租度 R a = 1. 0 ~ 3. 0 μ m の凹凸を有するトナー担持体の基体表面上に、導電性微粒子を含有する樹脂被膜が 1 m ² 当たり 4 ~ 1 2 g コーティングされ、コーティング表層の R a が 0. 8 ~ 3. 0 μ m の範囲にあり、層厚規制部材は、前記トナー担持体に当接する規制部材であり、

該磁性トナーは少なくとも結着樹脂、磁性体を含有する絶縁性磁性トナーであり、体積平均粒径4.5~8μm、BET比表面積1.8~3.5m²/g、帯電量-20~-35μc/g、ゆるみ見かけ密度0.40~0.52g/cm³、及び真比重1.45~1.8、を満足する磁性ト

ナーであることを特徴とする画像形成方法に関する。

上記の構成、即ち、トナー担持体においては、 平均表面租度 R a が 1 . 0 ~ 3 . 0 μ m の凹凸を 有するトナー担持体の基体表面上に、導電性微粒 子を含有する樹脂被膜が1m。当たり4~12g コーティングされ、コーティング表層のRaが 0.8~3.0μmの範囲にあることにより、該 表面にトナー成分が付着しにくく長期にわたって 汚染を防止または低減することができ、更に層厚 規制部材としては、前記トナー担持体に当接する 規制部材を用いスリーブと組み合わせることによ り、スリーブ最下層に微粉層が形成されるのを防 止し、かつ、十分なトナー量をスリーブ表面に担 持し、薄く均一なトナー層を安定に形成すること ができるため、適度なトナー帯電量が安定に得ら れ高濃度でカブリのない鮮明な画像を、長期にわ たって得ることができる。

また、この組み合わせは特に、環境安定性に優 れており、幅広い環境下において上記のような安

定した画像特性を示す。

一方磁性トナーにおいては、体験平均粒径4.5~8μm、BET比表面積1.8~3.5m²/g、帯電量-20~-35μc/g、ゆるみ見かけ密度0.40~0.52g/cm²、真比重1.45~1.8のそれぞれの範囲を満足するトナーを用いることにより、細線再現性に優れ、画像の輪郭部分のトナーの飛び散りがなく非常に鮮明な高画質の画像を長期にわたって得ることができる。

 ては、樹脂被膜との接着性を向上させ、被膜のハガレなどによる劣化を防ぐことにある。また、基体表面上の凹凸は、樹脂被膜コーティング後の表面荒さにもかなり影響するため、これまで難しかった樹脂被膜コーティング後の表面荒さの調整が比較的容易にできる。基体表面上の Raを1.0~3.0μmを容易に調整するためである。

コーティング層の R a は 0 . 8 ~ 3 . 0 μ m の 範囲にあることが本発明の 1 つの特徴である。 R a の範囲がこの範囲を外れると、トナーの搬送 量が適正な量にならず、カブリやゴーストの原因 となりやすい。

コーティング暦は10-2~102 Ω·cmの抵抗を有することが好ましく、10-2Ω·cm以下であると、トナーのチャージのリーク速度が速く、カブリや飛散の原因となり、102 Ω·cm以上であると、逆にチャージがリークしにくいためトナーがチャージアップしすぎてスリーブから

離れにくくなり、 画像 濃度の低下やゴーストの原因となる。 なお、 被膜の抵抗値はアルミ 箱上に 被膜を形成し、 三菱油化社の抵抗測定装置「ローレスタ」を用い 4 探針法により測定する。

上記樹脂被膜の樹脂成分としては、フェノール、エポキシ、メラミン、ポリアミド、シリコン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ塩化ビニール、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメタクリレート等の使用が可能であるが、フェノール樹脂が最も好ましい。

その理由は、比較的トナー成分が付着しにくく、かつ摩擦帯電系列上でトナーと適度に離れるとの帯電が高くなりすぎるともなく適当な帯電性能をであることもなくのでは対路は熱の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路の中では対路がある。それたの架橋構造を形成したができる。従ってもない優れた耐久性を得ることができる。従って

スリーブ望腰を形成した際にも、 望腰のキズやはがれがなく常に安定した画質を提供することができる。フェノール樹脂には、フェノールとホルムアルデヒドよりなる純フェノール樹脂、 エステルガムと純フェノール系を組合せた変性フェノール樹脂があるが本発明にはいずれも使用できる。

ラック等の抵抗値が 1 2 0 kg/cm² で加圧時 に、 0 . 5 Ω · c m以下のものが好ましい。

また、本発明中のスリーブ被膜には導電性微粒子に加えてその他の添加物を加えても良い。たとえば塗膜表面の粗度を調節する表面粗材として働くもの、トナーの帯電量をコントロールする荷電制御創築である。

グラファイト及び導電性カーボンの重量比は
1 / 5 0 ~ 1 0 0 / 1 , より好ましくは 1 / 1 0 ~ 1 0 0 / 1 の混合比率で用いるのが好ましく、
該混合物と樹脂との比率は 1 / 3 ~ 2 / 1 の範囲で用いるのが好ましく、
1 / 3 ~ 1 / 1 の範囲が速膜の耐久性に優れる。
塗膜の 1 m² 当りの付着重量は 4 ~ 1 2 g が好ましく、この範囲外では塗膜の耐久性が著しく劣る。

グラファイトと導電カーボンの比率、この混合物と樹脂との比率、及び付着重量を上記の範囲で用いることにより、トナー成分による汚染が極めて少ない高耐久性の被膜を形成することができ、

常に安定なトナーコート層が得られ、 高画像 濃度、 高画質が長期にわたって安定に得られる。

本発明に用いられる層厚規制部材は、スリーブ 表面に当接し、スリーブ下層の微粉層の形成を防 止する働きをする部材を用いる。好ましくはシリ コンゴム、NBR等のゴム弾性によりスリーブに 当接する郎材を用い、これを、ゴムの弾性に抗し て現像スリーブの回転方向に対して頭方向又は逆 方向にたわめ状態にしてスリーブ表面に適度の弾 性押圧をもって当接させて用いるのが良い。この ような画像形成装置の例を第1図、第2図及び 第3図に略図で示す。図のような装置によると、 環境の変動に対しても安定に薄く、ち密なトナー 層を得ることができる。その理由は必ずしも明確 ではないがトナー粒子がスリーブ表面に当接する 規制部材により、強制的にスリーブ表面と摩擦帯 買されるため、環境変化による、トナーの粉体と しての挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電 がおこなわれるためと推測される。

第1図、第2図及び第3図を参照しながら、

本発明の画像形成方法及び画像形成装置を説明する。一次帯電器 2 で応光体表面1を負極性に帯電し、レーザ光 5 によりイメージスキャニングしてデジタル潜像を形成している現像スリーブを有し、 磁石 1 4 を内包している現像スリーブ4 を具備する現像器の一成分磁性トナー10で 技術像を現像する。 現像スリーブ4 は、スリーブ 基体 1 5 の表面が導電性微粒子を含有する樹脂膜16で被覆されている。

現像部において感光ドラム1の導電性基体と現のはなりーブ4との間でバイアスが印加されて、の交番電界及び/又は直流バイアスが印加されて、転写紙と反対面)から正極性の帯電をすることにより感光ドラム表面上の食光ドラム1から分離を下りたのかでである。

転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系現

像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニング器 8 で除去される。クリーニング後の感光ドラム 1 は、イレース露光 6 により除電され、再度、一次帯電器 2 による帯電工程から始まる工程が繰り返される。

静電像保持体(感光形のようとの 性基体を有して、 ののでは、 の

2, 600V)が良い。

現像部分におけるトナー粒子の転移に際し、静電像保持面の静電的力及び交流パイアスの作用によってトナー粒子は静電像側に転移する。トナー 容器内にはトナー容器攪拌手段 1 3 を備えていることが好ましく、トナー容器 9 のトナー 1 0 を積極的に現像スリーブ 4 近傍へ送ることでトナー切れずまで均一なトナー層を形成させるのに有効である。

体 積 平均 粒 径 が 4 . 5 μ m 未満 で あると、 微 粉 量 が 大 き く 増 加 す る た め ト ナ ー の チャ ー ジ コ ン ト ロ ー ル が 難 し く 、 安 定 な 帯 電 量 が 得 ら れ ず さ ま ざ ま な 障 客 を 引 き 起 こ し 、 8 μ m を こ え る と 髙 解 像

度を得ることができず、画像の輪郭部分に飛びあるとができず、画像の輪郭部分に飛びあるといる。 帯電量が - 20μc / 8 ま 満 面像の輪郭部分に飛びある 濃 医生じる。 帯電量が - 20 長 を 起える を は が な 1 ・ 8 m * / 8 るの の い で な 9 ・ 5 m * 2 / 8 を 超える と スリーブ 上 で は 最 で は ま で は の の り い で な 9 ・ 3 ・ 5 m * 2 / 8 を 超える と で の が か り 、 3 ・ 5 m * 2 / 8 を 超える と で の の 銀 映 力 が 大 き く な 9 ・ 3 ・ 5 m * 2 / 8 を 超 え る と で の の 銀 映 カ が 大 き く な 9 ・ 5 の ほ 果 画像 渡 度 の 低 年

また本発明の現像剤の真比重は 1 . 4 5 ~ 中1 . 8 8 / c m³であり 1 . 4 5 未満ではいいないであり 1 . 4 5 未満でおいてスをかけて現像する方式におい、解する方式においてスをかけてライン幅が大くなり、解していまれない。 1 . 8 より大きいとラインか明れが生じやすく画像濃度も低下する。また本発明の現像剤のゆるみ見掛け密度は 0 . 4~0 . 5 2 で数像剤のゆるみ見掛け密度が小さいにとが特

特開平4-162049(6)

微的である。真比重とゆるみ見掛け密度から計算 される空隙率は62~75%であることが好まし い。空陵率(ea)は下記式で計算される。

また固め見掛け密度は0.8~1.0の範囲が 好ましくこの際の空障率 (ε p) は 4 0 ~ 5 0 % が好ましい。

e a が 6 2 % 未満であると現像器内部での攪拌 によるトナーのほぐしが十分でなく75%より大 きいとトナー飛散、トナーもれを生じやすい。

€ p が 4 0 %未満であると現像器内部で現像剤 づまりを生じやすく現像剤が円滑に現像剤担持体 に供給されず白ヌケをおこしやすい。また50% より大きいと同一量の現像剤を内包するのにより 大きな現像器容量が必要となりブリンターの小型 化の随客となる。

本発明におけるトナーの帯電量は、トナー1 g と200~300メッシュの鉄粉キャリア98 を50ccのポリエチレン製のピンにとり、ふ

(約100回)手で振り攪拌した混合物を少量 第4図の装置の容器にとり、電位が飽和するまで 約1分間250mmH20の圧力で吸引する。こ のときの飽和電位V、コンデンサー容量C、吸引 前・後の容器の重量w」、w。から帯電量Qを以 下の式により求めた。

たをして 2 3 ℃、 6 0 % R H 環境下で 2 0 秒間

$$Q = \frac{C V}{W - W}$$

また、磁性トナー粒子のBET比表面積は QUANTACHROME社製比表面積計オートソーブ 1 を使 用し、BET1点法により求めた。

本発明におけるゆるみ見掛け密度は、細川ミク ロン(株)製のパウダーテスター及び該パウダー テスターに付属している容器を使用して、該バウ ダーテスターの取扱い説明音の手順に従って測定

本発明における真密度の測定は、微粉体を測定 する場合、正確かつ簡便な方法として次の方法を 採用した。

ステンレス型の内径10mm、長さ約5cmの シリンダーと、その中に密着挿入できる外径約 10mm, 高さ5mmの円盤(A)と、外径約 10 mm, 長さ約8 c mのピストン(B) を用意 する。シリンダーの底に円盤(A)を入れ、次 で測定サンブル約1gを入れ、ピストン(B) を静かに押し込む。これに油圧プレスによって 4 0 0 K g / c m² の力を加え、 5 分間圧縮した ものをとり出す。この圧縮サンプルの重さを秤量 (wg) レマイクロメーターで圧縮サンプルの直 径(Dcm)、高さ(Lcm)を測定し、次式に よって真密度を計算する。

真密度 (g,/c m³) =
$$\frac{W}{\pi \times (\frac{D}{2})^2 \times L}$$

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定で きるが、本発明においてはコールターカウンター を用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウン ターTA-II型(コールター社製)を用い、個数 分布、体積分布を出力するインターフェイス(日 科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ (キャノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナト リウムを用いて1%NaCL水溶液を調製する。 測定法としては前記電解水溶液100~150 m l 中に分散剤として界面括性剤、好ましくはア ルキルベンゼンスルホン酸塩を 0 . 1 ~ 5 m l 加 え、さらに測定試料を2~20mg(粒子数とし て約3万~約30万個)加える。試料を懸濁した 電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を 行い、前記コールターカウンターTA-T型によ り、 アパチャーとして 1 Ο Ο μ アパチャーを用い て、個数を基準として 2 ~ 4 0 μの粒子の粒度分 布を測定して、それから本発明に係るところの値 を求めた。

本発明に係る磁性トナーに使用される結着樹脂 としては、オイルを塗布する装置を有する加熱加 圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記ト ナー用結合樹脂の使用が可能である。

例えば、ポリスチレン、ポリーp-クロルスチ

レン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びそ の置換体の単重合体: スチレン-- p -- クロルスチ レン共重合体、スチレン-ピニルトルエン共重合 体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチ レンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンー メタクリル酸エステル共重合体、スチレンーα-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメ チルエーテル共重合体、スチレンーピニルエチル エーテル共重合体、スチレン~ピニルメチルケト ン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ス チレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリ ロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系 共風合体:ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天 然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸 樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸 ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、 ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エ ポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリピニルブチラー ル、テルベン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油

系樹脂などが使用できる。

オイルを殆ど連布しない加熱加圧ローラ定着方 式においては、トナー像支持体部材上のトナー像 の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現 象、及びトナー像支持部材に対するトナーの密着 性が重要な問題である。より少ない熱エネルギー で定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器 中でブロッキングもしくはケーキングし易い性質 があるので、同時にこれらの問題も考慮しなけれ ばならない。これらの現象にはトナー中の結着樹 脂の物性が最も大きく関与しているが、本発明者 らの研究によれば、トナー中の磁性体の含有量を 減らすと、定着時にトナー像支持部材に対するト ナーの密着性は良くなるが、オフセットが起こり **易くなり、またブロッキングもしくはケーキング** も生じ易くなる。それゆえ、本発明においてオイ ルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用 いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。 好ましい結婚物質としては、架構されたスチレン 系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがあ

る。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対す るコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、ア クリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチ ル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル 酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチ ル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、 メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタ クリロニトリル、アクリルアミドなどのようなニ **重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換** 体:例えば、マレイン酸、マレイン酸プチル、マ レイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのよう な二重結合を有するジカルボン酸及びその置換 体:例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビ ニルなどのようなビニルエステル類:例えばエチ レン、プロピレン、プチレンなどのようなエチレ ン系オレフィン類;例えばビニルメチルケトン、 ピニルヘキシルケトンなどのようなピニルケトン 類:例えばピニルメチルエーテル、ピニルエチル

エーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類;等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

また、本発明の磁性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合(内添)、またはトナー粒子と混合(外添)して用いることが好ましい。荷電電電剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度

380

分布と荷理とのバランスをさらに安定したものと することが可能であり、荷理制御剤を用いること で先の述べたところの粒径範囲毎による高画質化 のための機能分離および相互補完性をより明確に することができる。

本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば、モノアゾ染料の金属錯体または塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、またはナフトエ酸の金属錯体または塩が用いられる。

上述した荷電制御剤(結着樹脂としての作用を有しないもの)は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4μm以下(更には3μm以下)が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量部(更には 0 . 1~ 5 重量部)用いることが好ましい。

又、その他の着色材として従来より知られてい

る 染料、 顔料が使用可能であり、 通常結婚 樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 ~ 2 0 重量部使用で きる。

シリカ微粉体としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉体をいずれも使用できるが、耐

フィルミング性、耐久性の点からは乾式法による シリカ微粉体を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉体の製造法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。

Si C 2 4 + 2 H 2 + O 2 → Si O 2 + 4 H C 2 又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなどの他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の 蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体 としては、例えば、以下の様な商品名で市販され ているものがある。

A E R O S I L 1 3 0 (日本アエロジル社) 2 0 0 3 0 0

O X 5 0 T T 6 0 0 M O X 8 0 MOX170 C O K 8 4 C a - 0 - S i L M - 5 (CABOTO Co. 社) M S - 7 M S - 7 5 H S - 5 E H - 5 Wacker HDK N 20 V 1 5 (WACKER-CHEMIE GMBH 社) N 2 0 E T 3 0 T 4 0

D - C Fine Silica (ダウコーニングCo.社) Fransol (Fransil 社)

一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式

法で製造する方法は、従来公知である種々の方法 が適用できる。たとえば、ケイ酸ナトリウムの酸 による分解、一般反応式で下記に示す。

Na2O·XSiO2+HCL+H2O→

SiO2 · nH2 O + NaC &

その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

ここでいうシリカ徴粉体には、無水二酸化ケイ 素(シリカ)、その他、ケイ酸アルミニウム、ケ イ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネ シウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適 用できる。

上記シリカ徴粉体のうちで、 B E T 法で測定した窒素吸着による比表面積が 7 0 ~ 3 0 0 m² / g の範囲内のものが良好な結果を与える。磁性ト

硬水性シリカ徴粉体としては、負帯電性の硬水性シリカ徴粉体が好ましい。

負帯電性のシリカ微粉体の帯電量は、前記のトナーの帯電量測定の場合と同様であるが、シリカと鉄粉キャリアの重量比は2:98で行なう。

本発明に用いられるシリカ微粉体はケイ素ハロ

ゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、 表面及び内部にあるシラノール基が少なく、 製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する。

疎水化処理に使用されるションカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジショザン、トリメチルクロルション、トリメチルクロルション、トリメチルエトキシション、ジメチルジクロルション、ベンジション、アリルフェニルジクロルション、ベンジ

ルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、αークロルエチルトリクロルシラン、クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルグロルシラン、トリオルガノフロルシラン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニンジン、ジメチルジメトキシシラン、 ジメチルジントキシシラン、 ヘキサメチル ジシロキサン、1、3ージフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。

好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。また、好ましいシリコンオイルとしては、25でにおける粘度がおよそ-30~1.000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、

特開平4-162049 (10)

αーメチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、ファ素変性シリコンオイル、ファ素変性シリコンオイル等が好ましい。本発明の目的からして、 - O H 基、C O O H 基、 - N H 2 基等を多く含有するシリコンオイルは好ましくない。

シリコンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルをでいる。なるシリカなるがは、適当な溶剤にシリコンオイルを溶解をあるいは、適当な溶剤にシリコンオイルを溶解をあるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い。

本発明におけるシリカ微粉体の疎水化度は、以下の方法で測定された値を用いる。もちろん、本発明の測定法を参照しながら他の測定法の適用も可能である。

密栓式の200m2の分液ロートにイオン交換水100m2および試料0.1gを入れ、振とう機(ターブラシェーカーミキサーT2C型)で

さらに、所定の粒径及び粒度分布を有する絶縁性磁性トナーと所定量の硬水性シリカ微粉体とを混合することにより、本発明の磁性現像剤を調製することができる。

(以下余白)

90 r p m の条件で10分間振とうする。振とう後 10分間静置し、シリカ粉末層と水層が分離した 後、下層の水層を20~30m e 採取し、10 m m セルに入れ、500 n m の波長でシリカ微粉 体を入れていないブランクのイオン交換水を基準 として透過率を測定し、その透過率の値をもって シリカの硬水化度とするものである。

本発明における疎水性シリカ微粉体の疎水化度は、90%以上(より好ましくは93%以上)を有する。 疎水化度がこれ以下であると、高湿下でのシリカ微粉体の水分吸着により高品位の画像が得られにくい。

本発明中の磁性トナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

例えば帯電補助、導電性付与、流動性付与、 ケーキング防止、熱ロール定着時の離型剤、滑 剤、研摩剤等の働きをする樹脂徴粒子や無機徴粒 子である。

本発明に係る静電荷像現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。なお以下の配合における部数はすべて重量部である。

(スリーブ製造例)

a . 塗料の調製:

連料Aフェノール樹脂20部グラファイト(平均粒径7μm)9部導電性カーボン(平均粒径0・2μm)1部IPA(イソプロビルアルコール)20部グラファイト(平均粒径10μm)9部連電性カーボン(平均粒径0・1μm)1部メタノール20部

上記に示した配合でガラスピーズのはいったベイントシェイカーを用い3時間分散させ、その後塗料の固形分を25%に調整して塗料とした。

b. スリーブ基体の作製

基体は、アルミニウム合金製の3003の引き抜きパイプを用い、アランダムの砥粒を用いてサンドブラスト処理を行った。ブラスト処理は一般的なエアー方式のサンドブラスト機(不二製作所製ニューマブラスタ)を用いた。

c. コートスリーブの作製

ブラスト処理したスリーブに前記の塗料をエアースブレー法にて塗布し、第1表に示すような 実施例に用いる各種のコートスリーブを作製した。

(以下余白)

		液膜抵抗 (Ω·ca)	ဖ	9	9 ,	9	9	5 x 1 0
	1 张 1	R 8 (µ m)	1.8	1.2	1.4	9.0	1.0	2.0
ブの内容	л л	集布量 (8/a²)	8.0	8.0	8.0	0.8	3.0	8.0
試作した各スリーブの内容		堂科処方	4	٧	٧	٧	٧	B
政作した	14	R8 (µm)	2.0	1.0	3.0	0.5	2.0	2.0
第1表	牧 霏	ブラスト条件	A # 1 0 0 エア圧 2 kg/cm²	A # 2 2 0 エア圧2kg/cm²	A # 1 0 0 エア圧 4 kg/cm²	プラスト処理 な し	A # 1 0 0 エア圧2kg/cm²	A#100 エア圧2kg/cm²
			スリーブA	スリーブB	スリーブに	スリープD	λリーブE	スリーブド

(磁性トナー製造例)

スチレン-アクリル酸プチル
共重合体 (共重合比8:2 Mw 2 5 万)100部磁性体100部低分子量ポリプロピレン3部モノアゾ染料のクロム錯体0.5部

上記混合物を、130℃に加過熱された2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕、さらに粗粉砕粉を固定をからに粗粉砕けを固定して得られた微粉砕粉を固定とさらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェットの級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して体積平均粒径6.5μmの黒色微粉体(磁性トナー)を得た。

該 磁性トナー 1 0 0 部と、ジメチルジクロロシラン及びシリコーンオイルで疎水化処理されている負帯 電性疎水性シリカ(トリボ電荷量-2 3 5 μ c / g) 1 . 0 部とをヘンシェルミキ

サーで混合し、混合後に 1 0 0 メッシュ(ティラーメッシュ)のフルイを通し、磁性トナー A を 得た。磁性トナー A の B E T 比表面積は 2 . 4 m² / g、 帯電量は - 2 7 μ c / g、 ゆるみ見かけ密度 0 . 4 8 g / c m²、 真比重 1 . 6 5 であった。

同様にして、磁性体量を60部硬水性シリカ量を0.5部にする以外は、磁性トナーAにならい体積平均粒径11.0μmの磁性トナーBを得た。磁性トナーBのBET比表面積は1.5m²/g、帯電量は−18.1μc/g、ゆるみ見かけ密度0.54g/cm³、真比重1.39であった。

[実 施 例]

キャノン製レーザビームブリンタ L B P ー B A J 1 を、ブリントスピード毎分 1 6 枚 (A 4 タテ)に改造し、積層型の有機光導電体 (O P C) 歴光ドラム表面に - 7 0 0 V の一次 帯電をおこない、レーザ光の露光部における電位を - 1 0 0 V としてデジタル潜像を形成

し、 直流 バイアス - 5 0 0 V 、 交流 バイアス (1 8 0 0 H z 、 ピークト , ピーク 1 6 0 0 V) を印加して反転現像法により常温常湿(2 5 ℃、 6 0 % R H) 、 高温高湿(3 0 ℃、 9 0 % R H) 及び低温低湿(1 5 ℃、 1 0 % R H) の 3 環 境において 1 分 3 枚の間欠 モードで 1 万枚の耐久 画出し試験を第 2 表に示す組み合せの通り実施した。なお、現像器構成は第 2 図に示すタイプを使用した。

この試験の評価のポイント及び方法を以下に示す。

・画像濃度

1 辺の長さが 5 mmの正方形の画像の濃度を、マクベス反射濃度計にて 5 点測定し平均で求めた。

・ゴースト

耐久中中央部に画像のないバターンを流し続け、1000年にベタ黒画像を1枚出して中央部の濃度とその他の部分の濃度の差を目視で評価した。なお評価規準は以下の通り。

示す.

・実施例1~3ではスリーブ被膜層のRaが 1・2、1・8、2・4のスリーブA・B・Cを 用い、実施例4では、グラファイトとカーボンの 粒径を変えた塗料2で被覆したRa2・0のス リーブFを用いて前記の画出し試験を行った。

◎…濃度差が全くない。

〇…ほとんど目立たないが、若干の濃度差がある。

△… 濃度差が目立つ。

×…中央部の濃度が著しく低い。

カブリ

反転部のカブリをドラム上でメンディングテーブにとり、目視で評価した。

評価規準を以下に示す。

(A) カブリ

〇…全くカブリがない。

〇… 目立たないがルーベで見ると若干見える。 △…やや目立つ。

×…かなり目立つ。

(B) 被膜のハガレ

1万枚耐久後のスリーブ被膜のハガレを目視評価した。

◎…全くハガレがない。

△…若干ハガレが生じている。

第2表に実施例1~4、比較例1~3の結果を

0.5の、ブラストなしの基体を用いているため、スリーブ被膜層のハガレが生じてゴースト、カブリ、画像濃度とも耐久劣化を起こしている。

比較例2では、被膜のコート量を3gにしたスリーブEを用いている。この結果を見ると、スリーブ表層のRaが2.0であるにもかかわらずゴーストが悪化していることが分かる。これは、被膜のコート量が少なく、被膜の厚みが不十分であるため、スリーブ基体の特性に近くなって生じたと考えられる。また耐久後の被膜ハガレも生じさらにゴーストが悪化した。

比較例3では、トナーBを用いる以外は実施例1と同じ構成であるが、トナーの体積平均粒径が大きく、真比重が小さいため、特に1万枚耐久後の画像のエッジ部で飛び散りがひどく、満足な結果は得られなかった。

(以下余白)

~	_	-			
253	2	র্বাব			

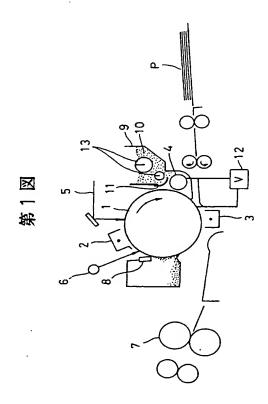
		トナー	- 環境	N/N		L/L		H/H		耐久後の	その他画質等
	スリーブ		冯 男	初期	1万枚	初期	1万枚	初期	1万枚	被膜ハガレ	このに回り守
実施例1	A	А	Dasx	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	0	
			ゴースト	0	0	0	0	0	0		_
			カブリ	0	0	0	©	0	0		
実施例2	В.	A	Dmax	1.45	1.45	1.45	1.40	1.40	1.40	©	
			ゴースト	0	0	0	0	0	0		
			カブリ	0	0	0	0	0	0		
	С	Á	Dmax	1.45	1.45	1.45	1.50	1.45	1.45	0	
実施例3			ゴースト	0	0	0	0	0	O .		
			カブリ	0	0	0	0	0	0		
	D	А	Dmax	1.35	1.30	1.40	1.30	1.25	1.30	Δ	
比較例1			ゴースト	Δ	×	4	×	0	Δ		
			カブリ	0	Δ	0	Δ	0	Δ .		
	E	A	Daax	1.45	1.20	1.45	1.10	1.40	1.25	×	
比較例2			ゴースト	0	×	0	·×	0	Δ		
			カブリ	0	0	0	0	0	0		
	F	A	Deax	1.45	1.45	1.45	1.50	1.45	1.45	0	_
実施例4			ゴースト	0	0	0	0	0	0		
			カブリ	0	0	0	O :	0	0		
	А	В	Das	1.45	1.40					©	特に耐久後の画像
比較例3			ゴースト	0	0						のエッッヂ部で飛
			カブリ	0	Δ	-					び散りが著しい。

[発明の効果]

本発明の画像形成方法では、特定のトナー担持体と層厚規制部材との組み合わせが、環境安定性に優れ、幅広い環境下に安定した画像特性を得るのに貢献し、また本発明に用いる磁性トナーは非常に鮮明な高画質の画像を長期にわたって得るのに貢献するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1 図は本発明に係る画像形成装置の概略説明図である。第2 図は第1 図の現像部の拡大図であり、スリーブの回転方向に対して逆方向にブレードを配した現像器の概略図である。第3 図は、順方向にブレードを配した現像器の概略図を示す。第4 図は帯電量測定装置の略図を示す。



特問平4-162049 (14)

